

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

• PARIS

⑪ N° de publication :

2 389 636

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

⑫

N° 78 13235

⑤④ Procédé électrochimique pour l'obtention de ferrocènes à partir du fer et du cyclopentadiène ou de ses dérivés.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 F 17/02; C 25 B 3/12.

⑤② Date de dépôt 3 mai 1978, à 16 h 18 mn.

⑤③ ⑤② ⑤① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 5 mai 1977, n. P 27 20 165.6 au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 1-12-1978.

⑦① Déposant : STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE M.B.H. Société de droit allemand, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

⑦② Invention de : Herbert Lehmkuhl et Wilhelm Eisenbach.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Harlé et Léchopiez.

L'invention concerne un procédé électrochimique pour la synthèse directe de dicyclopentadiényl-fer à partir du fer métallique et du cyclopentadiène. Le dicyclopentadiényl-fer (ferrocène) est le représentant le plus connu d'un groupe important de composés qui dérivent du cyclopentadiène et qui sont caractérisés par une structure sandwich.

Pour préparer le ferrocène et ses dérivés, on a fait réagir jusqu'à présent des halogénures de fer anhydres avec un cyclopentadiénure alcalin, de magnésium, de beryllium ou de mercure. On obtient alors, comme sous-produits de la réaction, des halogénures alcalins, de magnésium, de beryllium et de mercure. Un autre procédé de préparation consiste à faire réagir un halogénure de fer (II) avec le cyclopentadiène en présence d'une base forte (par exemple la diéthylamine ou la pyridine). Il se forme alors comme sous-produits gênants des hydrohalogénures de la base.

Dans la littérature (S. Valcher et E. Alunni, La Ricerca Scientifica 38 527 (1968)), on décrit un procédé électrochimique pour préparer des composés de cyclopentadiène-fer, dans lequel, par oxydation anodique sur des électrodes de fer, les radicaux cyclopentadiényle du cyclopentadiénure de thallium sont transférés sur le fer. Le thallium métallique se dépose à la cathode, de telle sorte que la réaction globale peut s'écrire comme suit :



(Cp = cyclopentadiène)

Les rendements sont décrits comme atteignant de 91 à 95%. Les inconvénients de ce procédé sont la manipulation de composés de thallium et de thallium métallique toxiques, ainsi que la conversion du thallium en cyclopentadiénure de thallium pour un procédé de fabrication en continu.

A cet effet, on dissout le thallium dans l'acide nitrique, on le précipite sous forme d'hydroxyde de thallium par addition de soude et on convertit en cyclopentadiénure de thallium au moyen de cyclopentadiène. Le nitrate de thallium précipite alors comme sous-produit indésirable.

L'invention a pour objet un procédé amélioré pour la synthèse directe des ferrocènes à partir de fer et de cyclopentadiène ou de ses dérivés.

L'invention, concerne donc un procédé pour l'obtention directe des ferrocènes à partir du fer et du cyclopentadiène ou de ses dérivés, caractérisé en ce qu'on électrolyse une solution

de cyclopentadiène monomère ou du dérivé correspondant du cyclopentadiène, contenant un sel conducteur, dans un solvant inerte, sur une anode de fer et une cathode inerte vis-à-vis de l'électrolyte.

- 5 Comme solvants inertes appropriés, on peut citer en particulier les nitriles aliphatiques, aromatiques ou cycloaliphatiques, avant tout l'acétonitrile, facilement disponible et bon marché, et/ou les amides d'acides N-dialkyl-carboxyliques. On peut utiliser en particulier le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, ou des mélanges de diméthylformamide et par exemple d'acétonitrile.

- 10 Comme sels conducteurs, conviennent des sels difficilement réductibles, dissociables en ions, en particulier les sels alcalins et/ou les sels de tétraorgano-ammonium, de préférence les sels de tétraalkylammonium. Les halogénures correspondants sont spécialement appropriés, et parmi ceux-ci on préfère les iodures, et avant tout les bromures et les chlorures. Les halogénures de lithium et/ou les halogénures de sodium peuvent être des sels conducteurs particulièrement appropriés.

- 20 Comme cathodes, on peut utiliser n'importe quels conducteurs inertes vis-à-vis de l'électrolyte, par exemple des métaux tels que des électrodes de Al, Hg, Pb, Sn, graphite, Fe, Pt, Ni, Ti Co et similaires.

- 25 Le procédé est conduit avantageusement à des températures comprises entre 0 et 150°C, et de préférence entre 20 et 80°C. Il est préférable que les électrodes soient le plus rapprochées possible l'une de l'autre. Une distance de 0,2 à 2cm environ est par exemple tout à fait appropriée.

- 30 Comme matériau de départ organique, en dehors du cyclopentadiène monomère, on peut utiliser des dérivés monomères correspondants. On peut citer par exemple le méthylcyclopentadiène et l'indène. Comme autres exemples, on mentionnera: les méthyl-, éthyl-, propyl-, iso-propyl, butyl-, iso-butyl-, butyl secondaire, tert.-butyl-, amyl-cyclopentadiènes, les esters méthyl-
35 lique, éthylique, propylique et butylique de l'acide cyclopentadiène carboxylique, la cyclopentadiénylamine, le triméthyl-cyclopentadiénysilicium, le cyanure de cyclopentadiényle, la cyclopentadiényle-méthylcétone, l'éther cyclopentadiényle-méthyl-
lique, le fluorène et l'indène.

- 40 L'invention est illustrée sans être aucunement limitée

par les Exemples suivants :

EXEMPLE 1

5 Dans une cuve à électrolyse avec une anode de fer et une cathode de nickel, on a électrolysé une solution constituée de 150 ml de diméthylformamide, 50 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé et 3,4 g de bromure de lithium, sous une tension aux bornes de 5,2 volts et avec une intensité de courant de 0,5 ampère. La surface efficace des électrodes était de 40 cm² chacune et leur distance 10 mm.

10 Après un passage de 10 ampères/heure, l'électrolyte se présentait sous la forme d'une solution brun foncé avec des cristaux orange. On a chassé le solvant par distillation/^{et} extrait le ferrocène dans le résidu solide avec du pentane à l'ébullition. On a concentré l'extrait dans le pentane jusqu'à environ 10 à 15 ml, refroidi à 0°C et séparé par filtration le ferrocène cristallisé.

Le rendement en ferrocène pur atteignait environ 88% en le rapportant à la quantité de courant, la perte de poids de l'anode était de 91 %.

20 Le spectre de masse du ferrocène était indentique à celui d'un échantillon de référence, le point de fusion était de 173°C.

En remplaçant LiBr par LiCl ou N(C₄H₉)₄Br comme sels conducteurs, on obtient une conductivité et un rendement comparables.

25 EXEMPLE 2

On a électrolysé pendant 15 heures, sous une tension aux bornes de 8,5 volts et avec un courant de 0,4 ampère, une solution constituée de 190 ml d'acétonitrile, 45 ml (540 mmoles) de cyclopentadiène fraîchement distillé et 3,8 g de LiBr entre une anode de fer et une cathode de nickel. La perte de poids de l'anode en fer atteignait 90 % par rapport à la quantité de courant pour un transfert de Fe(0) en Fe(II).

30 On a chassé par distillation à 20°C sous 0,01 Torr tous les constituants volatils du produit de réaction et on a extrait le résidu brun foncé avec du pentane. On a concentré l'extrait jusqu'à environ 15 ml et on a refroidi à 0°C. Le ferrocène a cristallisé sous forme de cristaux orange qu'on a séparés par filtration, lavés avec un peu de pentane froid et séchés. On a obtenu 15,2 g de ferrocène pur, soit un rendement de 78 % par rapport à la quantité de courant.

EXEMPLE 3

On a appliqué le procédé décrit dans l'exemple 2, mais en utilisant des cathodes de graphite, de plomb, d'étain, de cobalt ou de fer. Les rendements en ferrocène atteignaient
5 entre 75 et 90 % par rapport à la quantité de courant consommée.

EXEMPLE 4

On a appliqué le procédé décrit dans l'exemple 2, mais en remplaçant le bromure de lithium par du bromure de sodium comme sel conducteur. Le rendement en ferrocène atteignait 88 %.

10 EXEMPLE 5

Dans la même cuve à électrolyse que dans l'exemple 1, on a électrolysé une solution constituée de 150 ml de diméthylformamide, 38,5 g d'indène et 3,8 g de bromure de sodium, sous une tension aux bornes de 4,8 volts et avec une intensité de
15 courant de 0,5 ampère.

Après le passage de 6 ampères/heure, l'électrolyte consistait en une solution très foncée avec des cristaux rouge sombre. On a séparé tout le solvant par condensation et extrait le produit de réaction du résidu avec du pentane. Après concen-
20 tration de l'extrait, on a séparé, par filtration, les cristaux précipités dans le pentane.

Le rendement en produit de réaction cristallin atteignait 8,5 g, soit 48 % par rapport à la perte de poids de l'anode en fer. Le rendement en courant anodique atteignait 54 %.

25 On a finalement sublimé le produit de réaction à 100°C et sous 0,001 Torr et on a obtenu des cristaux rouge sombre.

EXEMPLE 6

Dans une cuve à électrolyse identique à celle décrite dans l'exemple 1, on a électrolysé une solution constituée de
30 150 ml de diméthylsulfoxyde, 50 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé et 3,1 g de NaBr, sous une tension aux bornes de 5,6 volts et avec une intensité de courant de 0,5 ampère.

Après le passage de 10 ampères/heure environ, l'électrolyte consistait en une solution brun-rouge avec des cristaux
35 orange. On a extrait tout l'électrolyte final dans un appareil d'extraction liquide-liquide avec du pentane. A partir de l'extrait dans le pentane, on a isolé le ferrocène avec un rendement de 95 %, par rapport à la perte de poids de l'anode. La deuxième phase était constituée de diméthylsulfoxyde et du sel
40 conducteur ajouté; on a pu récupérer le diméthylsulfoxyde par

5 distillation sous vide, avec une pureté de 99 %.

EXEMPLE 7

Dans un appareil Technikum fonctionnant en continu, on a électrolysé entre des anodes de fer et des cathodes de nickel
5 une solution de diméthylformamide et de NaBr qui contenait 20 % de cyclopentadiène fraîchement distillé.

La cuve à électrolyse contenait, dans un récipient en verre de 5 l de capacité, un paquet de 10 tôles de fer de 2 mm d'épaisseur et de 10 cm de large, comme anode. La cathode était
10 constituée d'un paquet de 11 disques de nickel qui étaient disposés sur un axe commun à une distance de 9 mm les uns des autres. La surface efficace des électrodes atteignait 8,65 dm².

Pendant l'électrolyse, on a fait circuler l'électrolyte à un débit d'environ 10 l/h, en le faisant passer d'abord dans un
15 récipient de refroidissement et sur un filtre. Grâce aux températures différentes dans la cuve et dans le récipient de refroidissement, après saturation de l'électrolyte, le ferrocène cristallisait et était périodiquement séparé par filtration.

Avec un intensité de courant de 27 ampères, la tension aux
20 bornes atteignait 3,6 volts.

Après un passage de courant de 2420 ampères/heure, on a enregistré une dissolution anodique de 2508,5 g de fer, ce qui correspondait à un rendement de 99,0% par rapport au courant. Pendant ce temps, on avait recueilli 9625 g de produits de réaction à partir desquels, par lavage à l'acide chlorhydrique dilué,
25 on a isolé 6060 g de ferrocène pur, correspondant à un rendement de 72,5 % par rapport à la perte de poids de l'anode. Dans l'électrolyte final, il y avait encore 1070 g de produit dissous qu'on pouvait isoler par extraction après élimination du solvant et
30 purification. Le rendement total en ferrocène atteignait 7130 g, soit 85,3 % de la théorie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention directe de ferrocènes à partir du fer et du cyclopentadiène ou de ses dérivés, caractérisé en ce qu'on électrolyse une solution de cyclopentadiène monomère ou
5 des dérivés de cyclopentadiène monomère, contenant des sels conducteurs, dans un solvant inerte, sur une anode de fer et une cathode inerte vis-à-vis de l'électrolyte.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme sels conducteurs, on utilise des sels alcalins et/ou des
10 sels de tétraorganoammonium, spécialement des halogénures correspondants, les halogénures de lithium et/ou de sodium étant particulièrement préférés.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on travaille à des températures comprises entre
15 0 et 150°C, de préférence entre 20 et 80°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant inerte des nitriles aliphatiques, aromatiques ou cycloaliphatiques, des amides d'acides N-dialkylcarboxyliques, ou des mélanges de ces solvants.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on travaille avec une distance de 0,2 à 2 cm entre les électrodes.